

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
27. November 2003 (27.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/097880 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C14C 1/06

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; .. 67056 LUDWIGSHAFEN (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05231

(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. Mai 2003 (19.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 23 012.9 22. Mai 2002 (22.05.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; .. 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TAEGER, Tilman, Lüdecke [DE/DE]; Breslauer Str. 35, 64342 Seeheim-Jugenheim (DE). PABST, Gunther [DE/DE]; Gaussstr.12, 68165 Mannheim (DE). LAMALLE, Philippe [FR/DE]; Wallstr.11, 67271 Lamsheim (DE). HÜFFER, Stephan [DE/DE]; Bauernwiesenstr 21, 67063 Ludwigshafen (DE). SCHROEDER, Stefan [DE/DE]; Untergasse 48, 67271 Neuleiningen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

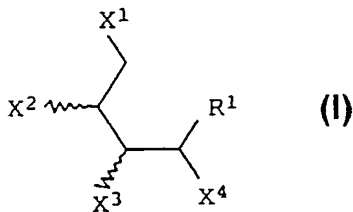
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR REMOVING HORN SUBSTANCE FROM SKINS, PELTS, OR FURS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON HORNSUBSTANZEN AUS HÄUTEN, PELZEN ODER PELZFELLEN



if R<sup>1</sup> contains no sulfur atom.

(57) Abstract: Disclosed is a method for removing horn substance from skins, pelts, or furs of dead animals by treating said skins, pelts, or furs in an aqueous liquor comprising one or several compounds of general formula I or the corresponding alkaline salts, alkaline earth metal salts, ammonium salts, or phosphonium salts thereof, in which the variables are defined as follows: R<sup>1</sup> is selected among hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl, which is unsubstituted or substituted with one or several S-H group/s or O-H group/s; X<sup>1</sup> to X<sup>4</sup> are identical or different, being selected among hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, O-H, S-H, or N-HR<sup>2</sup>; R<sup>2</sup> represents hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl, or a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl C=O group. At least one radical X<sup>1</sup> to X<sup>4</sup> represents S-H if R<sup>1</sup> contains at least one sulfur atom while at least two radicals X<sup>1</sup> to X<sup>4</sup> represent S-H

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Entfernung von Hornsubstanzen von Häuten, Pelzen oder Pelzfellen toter Tiere durch Behandlung der Häute, Pelze oder Pelzfelle in wässriger Flotte mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel I siehe Papierexemplar oder deren korrespondierenden Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen oder Ammonium- oder Phosphoniumsalzen, wobei die Variablen wie folgt definiert sind: R<sup>1</sup> gewählt wird aus Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit einer oder mehreren S-H oder O-H-Gruppen; X<sup>1</sup> bis X<sup>4</sup> gleich oder verschieden und ausgewählt aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, O-H, S-H oder N-HR<sup>2</sup>, R<sup>2</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-C=O-Gruppe bedeutet, wobei für den Fall, dass R<sup>1</sup> mindestens ein Schwefelatom enthält, mindestens ein Rest X<sup>1</sup> bis X<sup>4</sup> S-H bedeutet, und für den Fall, dass R<sup>1</sup> kein Schwefelatom enthält, mindestens zwei Reste X<sup>1</sup> bis X<sup>4</sup> S-H bedeuten.

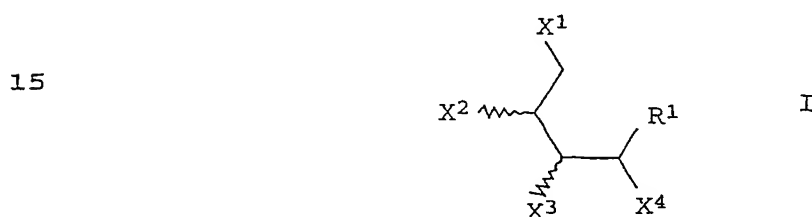
BEST AVAILABLE COPY

WO 03/097880 A1

# Verfahren zur Entfernung von Hornsubstanzen aus Häuten, Pelzen oder Pelzfellen

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Hornsubstanzen aus Häuten, Pelzen oder Pelzfellen toter Tiere, dadurch gekennzeichnet, dass man die Häute, Pelze oder  
 10 Pelzfelle in wässriger Flotte mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel I



20

oder deren korrespondierenden Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen- oder Ammonium- oder Phosphoniumsalzen behandelt, wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

25  $R^1$  gewählt wird aus Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit einer oder mehreren S-H oder O-H-Gruppen;

30  $X^1$  bis  $X^4$  gleich oder verschieden und ausgewählt aus Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, O-H, S-H oder N-HR<sup>2</sup>,

$R^2$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-C=O-Gruppe bedeutet,

35 wobei für den Fall, dass  $R^1$  mindestens ein Schwefelatom enthält, mindestens ein Rest  $X^1$  bis  $X^4$  S-H bedeutet,

und für den Fall, dass  $R^1$  kein Schwefelatom enthält, mindestens zwei Reste  $X^1$  bis  $X^4$  S-H bedeuten.

40

Tierische Häute werden seit mehreren tausend Jahren zu Leder verarbeitet. Bevor man mit der eigentlichen Lederherstellung, dem Gerben, beginnen kann, muss man die Häute vorbereiten. Diese Vorbereitungsschritte finden im Allgemeinen in der sogenannten Was-  
 45 serwerkstatt (englisch: beam house) statt und umfassen zahlreiche Arbeitsgänge. Die meisten dieser Arbeitsgänge dienen der Abtrennung von solchen Bestandteilen der Häute, die bei der späteren

Lederherstellung bzw. im späteren Leder unerwünscht sind. Zu den unerwünschten Bestandteilen gehören in der Regel auch die Haare zusammen mit den Haarwurzeln und die Epidermis. Die Enthaarung der Häute wird üblicherweise durch Chemikalien gefördert. Man unterscheidet dabei oxidative, reduktive und enzymatische Enthaarungsmethoden. Ein Überblick über Methoden findet sich in Herfeld, "Bibliothek des Leders", Bd. 2, 1988, Seite 62-167 sowie in E. Heidemann, "Fundamentals of Leather Manufacturing", E. Roether KG Druckerei und Verlag, Darmstadt 1993, Seite 165-218.

10

Meistens erfolgt die Enthaarung der Häute weitgehend oder vollständig im sogenannten Äscher bzw. der Schwöde. Gängige und in der Herstellung günstige Enthaarungsreagenzien sind  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{NaSH}$ , letzteres oft auch als Natriumsulfhydrat bezeichnet. Beide Salze können üblicherweise in stark verunreinigter Form eingesetzt werden, "technisches  $\text{Na}_2\text{S}$ " hat oft einen 65 Gew.-% nicht übersteigenden Gehalt an  $\text{Na}_2\text{S}$ , und "technisches  $\text{NaHS}$ " üblicherweise einen Gehalt an 70-72 Gew.-%  $\text{NaHS}$ . Beide,  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{NaHS}$ , haben aber in der praktischen Anwendung Nachteile.  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{NaHS}$  lassen sich aus Sicherheitsgründen nur in stark alkalischem Milieu anwenden, weil sie beim Ansäuern giftigen und übel riechenden Schwefelwasserstoff entwickeln. Die Beseitigung des nicht verbrauchten Sulfids, insbesondere der sulfidhaltigen Abwässer, ist aus ökologischen und verfahrenstechnischen Gründen ein bedenklicher Schritt. Fällt man überschüssiges Sulfid aus, beispielsweise mit  $\text{Fe}^{2+}$  oder  $\text{Fe}^{3+}$ , so erhält man aufwändig abzutrennende Eisensulfidschlämme. Man kann auch versuchen, durch Oxidation mit beispielsweise  $\text{H}_2\text{O}_2$  Sulfide in ökologisch unbedenkliche Salze zu überführen, so muss man Korrosionsprobleme in Kauf nehmen.

30

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, für die Behandlung der Häute von toten Tieren andere Reagenzien als  $\text{Na}_2\text{S}$  oder  $\text{NaHS}$  zu verwenden. Die meisten Versuche gehen aus von SH-Gruppen haltigen organischen Reagenzien.

35

In US 1,973,130 wird der Einsatz zahlreicher organischer Schwefelverbindungen, insbesondere in Gegenwart von Kalk (Spalte 1, Zeile 40) zur Enthaarung aus beispielsweise Kalbshäuten beschrieben. Insbesondere Ethylmercaptan ist ein jedoch übelriechendes Reagenz, und Ethylmercaptanhaltige Abwässer sind schlecht aufzuarbeiten, was einer Verwendung in der Wasserwerkstatt entgegensteht.

45

In FR 1.126.252 wird die Enthaarung von Tierhäuten durch Einwirkung wasserlöslicher Thiole, insbesondere von Thioglykolamid (Beispiel 1) oder Thioglycerin (Beispiel 2) in Gegenwart von Ammoniumsulfat bei einem pH-Wert von 7-8 auf Tierhäute beschrieben.

5 Versuche,  $\text{Na}_2\text{S}$  bzw.  $\text{NaHS}$  durch Mercaptoessigsäure oder Mercaptoethanol bzw. deren Alkali- oder Erdalkalimetallsalze zu substituieren, führten jedoch nicht zum Erfolg, weil beide Reagenzien und auch ihre Alkali- oder Erdalkalimetallsalze leicht Schwefelwasserstoff abspalten und äußerst unangenehm riechen. Auch Abwässer der Wasserwerkstatt, enthaltend Mercaptoessigsäure oder Mercaptoethanol bzw. Zersetzungs- und Folgeprodukte, sind schlecht zu klären und strömen unangenehme Gerüche aus.

15 Aus der kosmetischen Industrie ist die Verwendung von 1,4-Dimercaptobutandiol-haltigen Formulierungen zur Entfernung von Hornsubstanzen, insbesondere Haaren, aus lebendem Gewebe bekannt, beispielsweise bei unerwünschtem Bartwuchs. So zeigt DE 21 31 630, dass man Mittel, bestehend aus mindestens 0,25

20 Gew.-% Dimercaptobutandiol und etwa 0,01 bis 40 Gew.-% einer wasserlöslichen Guanidinverbindung und einem pH-Wert von unter 12 auf Meerschweinchen aufbringen kann, um sie zu enthaaren, oder auf menschliche Hornhaut, um Schwielen zu beseitigen, ohne dass es zu Hautreizungen bei Meerschweinchen oder gar zu Erythramie (bösartige Wucherungen des Bildungssystems der roten Blutkörperchen) kommt. Die Epidermis bleibt bei der in DE 21 31 630 beschriebenen Behandlung erhalten.

Aus EP-A 0 095 916 ist die Verwendung von Formulierungen, enthaltend Aminoethanthiol und 1,4-Dimercaptobutandiol und eine Aminoguanidin- oder Diguanidverbindung, bekannt, um unerwünschte menschliche Körper- und Gesichtsbehaarung zu beseitigen. Auf Seite 2, Zeile 1 wird gelehrt, dass kleine Thiolmoleküle bevorzugt geeignet sind, um eine schnelle Enthaarung herbeizuführen, weil sie schneller in die Haut eindringen. Die Epidermis bleibt bei der in EP-A 0 095 916 beschriebenen Behandlung erhalten.

Aus EP-A 0 096 521 ist die Verwendung von Formulierungen, enthaltend beispielsweise 1,4-Dimercaptobutandiol und eine Aminoguanidin- oder Diguanidverbindung, bekannt, um unerwünschte menschliche Körper- und Gesichtsbehaarung zu beseitigen. Die Epidermis bleibt bei der EP-A 0 096 521 beschriebenen Behandlung erhalten.

Schließlich ist bekannt, dass man Collagen modifizieren kann, indem man S-S-Brücken im Collagen durch Umsetzung mit Dithioerythrol und anschließende Chlorierung mit Chloracetamid oder Chloressigsäure öffnen kann, s. beispielsweise E. Heidemann, "Funda-

mentals of Leather Manufacturing", E. Roether KG-Druckerei und Verlag, Darmstadt 1993, Seite 253. Auch kann man Proteinlösungen durch Zugabe von Dithioerythrol oder Dithiothreitol konservieren. Die Konservierung beruht auf einer Art Schutz vor Oxidation, weil  
5 Dithioerythrol üblicherweise statt der proteinischen SH-Gruppen als erste oxidiert wird.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass sich das eingangs definierte Verfahren vorzüglich eignet, um Hornsubstanzen aus Häuten,  
10 Pelzen und Pelzfellen toter Tiere zu entfernen.

Unter Hornsubstanzen werden im Sinne der vorliegenden Erfindung Schwielen, Federn, Nägel- und Krallenteile und insbesondere Haare von Tieren verstanden.

15

Die Häute, Epidermis können noch Reste von Fleisch der betreffenden toten Tiere enthalten. Erfindungswesentlich ist jedoch, dass sie Hornsubstanzen enthalten. Dabei ist die Menge an Hornsubstanz, bezogen auf das Gesamtgewicht der Haut bzw. des Pelzes  
20 oder des Pelzfells, unkritisch. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich sowohl zur Entfernung von großen Mengen an Hornsubstanz als auch zur Entfernung kleiner Haarreste.

Unter toten Tieren werden im Sinne der vorliegenden Erfindung  
25 nicht nur geschlachtete, waidmännisch erlegte oder auf andere Art durch Menschen bewusst getötete Tiere verstanden, sondern auch solche Tiere, die aufgrund von Unfällen, beispielsweise Verkehrsunfällen, oder Kämpfen mit Artgenossen oder anderen Tieren oder durch natürliche Ursachen wie Alter oder Krankheit verendet  
30 sind.

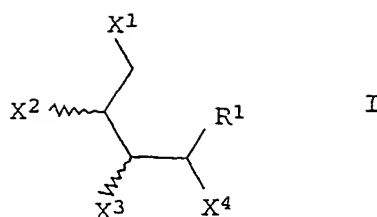
Bei den Häuten, Pelzen bzw. Pelzfellen der Tiere handelt es sich üblicherweise um Häute, Pelze bzw. Pelzfelle von Rindern, Kälbern, Schweinen, Ziegen, Schafen, Lämmern, Elchen, Wild wie beispielsweise Hirschen oder Rehen, weiterhin Vögeln wie beispielsweise Straußen, Fischen oder Reptilien wie beispielsweise Schlangen.

Zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man vorteilhaft wie folgt vor.  
40

Man behandelt die Häute mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel I

45

5



oder den korrespondierenden Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen  
 10 oder Ammonium- oder Phosphoniumsalzen, im Folgenden auch korres-  
 pondierende Salze genannt, wobei in Formel I die Reste wie folgt  
 definiert sind:

R<sup>1</sup> ausgewählt aus

15

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl,  
 iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl,  
 sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-He-  
 20 xyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl oder n-Decyl, besonders bevorzugt  
 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl,  
 iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, substituiert mit einer oder mehreren Hydroxy-  
 oder Thiolgruppen wie Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 1,2-Di-  
 25 hydroxyethyl, 3-Hydroxy-n-Propyl, 2-Hydroxy-iso-Propyl, ω-Hy-  
 droxy-n-Butyl, ω-Hydroxy-n-Decyl, HS-CH<sub>2</sub>-; HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- oder  
 HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-,

und ganz besonders bevorzugt Wasserstoff,

30

X<sup>1</sup> bis X<sup>4</sup> gleich oder verschieden und ausgewählt aus  
 Wasserstoff,

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl,  
 iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl

35

O-H, S-H oder N-HR<sup>1</sup>, insbesondere O-H oder S-H,

R<sup>2</sup> Wasserstoff oder

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl,  
 40 iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl,  
 sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-He-  
 xyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl oder n-Decyl, besonders bevorzugt  
 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl,  
 iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

45

oder  $\text{H}-\text{C}=\text{O}$  oder eine  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkyl- $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe bedeutet, beispielsweise Acetyl,  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}=\text{O}$ ,  $n-\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{iso}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}=\text{O}$ ,  $n-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{sec}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{tert}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}=\text{O}$ .

5 Dabei bedeutet für den Fall, dass  $\text{R}^1$  mindestens ein Schwefelatom enthält, mindestens ein Rest  $\text{X}^1$  bis  $\text{X}^4$  eine S-H-Gruppe, und für den Fall, dass  $\text{R}^1$  kein Schwefelatom enthält, mindestens zwei Reste  $\text{X}^1$  bis  $\text{X}^4$  eine S-H-Gruppe.

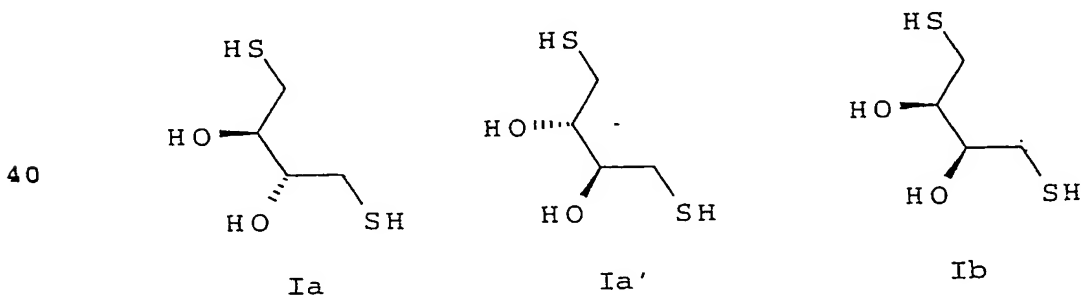
10 Bevorzugt ist mindestens eine, besonders bevorzugt sind mindestens zwei Reste  $\text{X}^1$  bis  $\text{X}^4$  Hydroxylgruppen.

Unter den korrespondierenden Alkali- und Erdalkalimetallsalzen sind insbesondere die Mono- und Dinatriumsalze, Mono- und Dikali-  
 15 umsalze sowie Kaliumnatriumsalze der Verbindungen der allgemeinen Formel I zu nennen, weiterhin die entsprechenden Calcium- und Magnesiumsalze. Auch sind die Ammoniumsalze bzw. primären, sekundären, tertiären und insbesondere quartären Mono- und Diammoniumsalze und Phosphoniumsalze zu nennen. Natürlich sind auch Gemi-  
 20 sche aus Verbindungen der allgemeinen Formel I und deren korrespondierenden Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen oder Ammonium- oder Phosphoniumsalzen einsetzbar.

Bevorzugte Mono- und Diammoniumsalze haben als Kationen solche  
 25 der Formel  $\text{N}(\text{R}^3)(\text{R}^4)(\text{R}^5)(\text{R}^6)^+$ , wobei  $\text{R}^3$  bis  $\text{R}^6$  jeweils gleich oder verschieden sind und ausgewählt aus Wasserstoff,  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$ -Alkyl, Phenyl oder  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ . Beispielphaft seien Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Methyldiethanolammonium und n-Butyldiethanolammonium genannt. Bevorzugte Mono- und Diphosphoniumsalze haben  
 30 als Kationen solche der Formel  $\text{P}(\text{R}^3)(\text{R}^4)(\text{R}^5)(\text{R}^6)^+$ , wobei  $\text{R}^3$  bis  $\text{R}^6$  wie oben definiert sind.

Ganz besonders bevorzugt setzt man ein oder mehrere 1,4-Dimercap-  
 tobutandiole, gewählt aus I a, I a' und I b,

35



ein oder deren korrespondierende Alkali- oder Erdalkalimetall-salze. I a bzw. I a' werden auch als Dithiotreitol, I b wird auch als Dithioerythrol bezeichnet. Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von racemischem Dithiothreitol. I a, I a' und I b sind 5 praktisch geruchslose, leicht dosierbare und gut wasserlösliche Verbindungen.

Die Verbindungen I a bzw. I a' und I b sind bekannt und beispielsweise bei Aldrich oder AGROS Chemicals kommerziell erhältlich. 10 lich. Die Synthese weiterer Verbindungen der allgemeinen Formel I gelingt wie in US 4,472,569 oder J. Chem. Soc. 1949, 248 beschrieben beziehungsweise durch analoge Umsetzungen.

Im Allgemeinen genügt eine Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% Verbindung 15 I, bezogen auf das Haut- bzw. Salzgewicht der Häute, Pelze oder Pelzfelle. Bevorzugt sind 0,1 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt sind 0,1 bis 1,5 Gew.-%.

Bevorzugt erfolgt die erfindungsgemäße Behandlung der Häute, 20 Pelze bzw. Pelzfelle mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel I im Äscher bzw. der Schwöde, und zwar sowohl unter haarzerstörenden als auch unter haarerhaltenden Bedingungen. Dabei gelingt es, im Äscher bzw. der Schwöde statt der üblichen Konzentration von etwa 4 Gew.-% Na<sub>2</sub>S bzw. NaHS oder sogar ge- 25 ringfügig mehr, mit einer Konzentration von weniger als 1 Gew.-% Na<sub>2</sub>S bzw. NaHS bei gleich großer Wirkung bezüglich der Entfernung von Hornsubstanzen auszukommen.

In einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man im 30 Äscher eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I zusammen mit aus der Gerberei bekannten Thiolen wie beispielsweise Mercaptoethanol oder Thioglykolsäure. Bevorzugt setzt man weniger als 0,5 Gew.-% Mercaptoethanol oder Thioglykolsäure ein.

35 In einer ganz besonders bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es jedoch, auf den Einsatz von Na<sub>2</sub>S bzw. NaHS oder anderer übel riechender schwefelhaltiger Reagenzien zu verzichten.

40 Man behandelt die Häute erfindungsgemäß in einer wässrigen Flotte. Dabei beträgt das Flottenverhältnis von 1:10 bis 10:1, bevorzugt 1:2 bis 4:1, besonders bevorzugt bis 3:1 bezogen auf das Hautgewicht bzw. Salzgewicht der Häute.



Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei pH-Werten von 7 bis 14, bevorzugt von 8 bis 13 und besonders bevorzugt von 9 bis 12,5 durchgeführt.

- 5 Zur Einstellung des pH-Werts kann man so vorgehen, dass man bis zu 3 Gew.-% Kalk (auch Kalkhydrat), bezogen auf die Flotte, zugeibt. Man kann aber auch die Kalkmenge deutlich reduzieren. In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens verzichtet man auf den Einsatz von Kalk. In der bevorzugten Ausführungsform setzt man eine oder mehrere anorganische basische Alkalimetallverbindungen zu, beispielsweise ein oder mehrere Hydroxide oder Carbonate von Alkalimetallen, bevorzugt von Natrium oder Kalium und ganz besonders bevorzugt von Natrium. Andere geeignete anorganische basische Alkalimetallverbindungen sind Alkalimetallsilikate. Man kann auch basische Amine, beispielsweise Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Ethylamin oder Triethylamin zusetzen oder Kombinationen aus Alkalimetallverbindung und einem oder mehreren basischen Aminen.
- 10
- 20 Neben Wasser können noch weitere organische Lösemittel in der Flotte sein, beispielsweise bis zu 20 Vol.-% Ethanol oder Isopropanol.

Das Verfahren lässt sich in den gerbereiüblichen Gefäßen durchführen, in denen üblicherweise geäschert wird. Vorzugsweise führt man das erfindungsgemäße Verfahren in drehbaren Fässern mit Einbauten durch. Die Drehzahl beträgt üblicherweise 0,5 bis 100/min, bevorzugt 1,5 bis 10/min und besonders bevorzugt bis 4,5/min.

- 30 Die Druck- und Temperaturbedingungen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im Allgemeinen unkritisch. Als geeignet hat sich die Durchführung bei Atmosphärendruck erwiesen; ein auf bis zu 10 bar erhöhter Druck ist ebenfalls denkbar. Geeignete Temperaturen sind 10 bis 45°C, bevorzugt 15 bis 35°C und besonders
- 35 bevorzugt 25 bis 30°C.

Man kann die Verbindung bzw. Verbindungen der allgemeinen Formel I am Beginn des Äscherprozesses dosieren, man kann aber zunächst auch die Häute zunächst unter basischen Bedingungen einweichen

40 und erst nach einiger Zeit eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I dosieren. Die Dosierung kann in einem Schritt erfolgen, d.h. die Gesamtmenge der eingesetzten Verbindung bzw. Verbindungen I wird in einem Schritt dosiert; man kann aber I auch portionsweise oder kontinuierlich dosieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich in einem Zeitraum von 10 Minuten bis 48 Stunden, bevorzugt 1 bis 36 Stunden und besonders bevorzugt 3 bis 15 Stunden durchführen.

- 5 Selbstverständlich kann man zur Ausübung des erfindungsgemäßen Verfahrens noch gerbereiübliche Hilfsstoffe zusetzen, beispielsweise Phosphine, wie z. B. Triphenylphosphin oder Tris(2-Carboxyethyl)-phosphinhydrochlorid, weiterhin Hydroxylamin, Harnstoff, Guanidin bzw. Guanidinium-Hydrochlorid, Hydrazin, Biozide, En-  
10 zyme, Tenside und Emulgatoren.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich vorzüglich enthaarte Blößen herstellen. Überraschend findet man, dass auch die Epidermis bereits nach kurzer Behandlungsdauer vollständig oder  
15 doch zumindest weitgehend abgelöst wird. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Blößen, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Weiterhin wurde überraschend gefunden, dass sich die erfindungs-  
20 gemäß hergestellten Blößen ganz vorzüglich zur Herstellung von Leder eignen. Nach gerbereiüblicher Weiterverarbeitung der erfindungsgemäßen Blößen, d.h. Beizen, ggf. Entkälken, Pickeln, chromfreies Gerben oder Chromgerbung, Nachgerben und Zurichten beobachtet man, dass man die erfindungsgemäß hergestellten Blößen  
25 zu Leder mit einer verbesserten Flächenausbeute und geringeren Schwellungsschäden weiterverarbeiten kann, verglichen mit Leder, das aus Blößen hergestellt wird, die mit Hilfe von beispielsweise  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaHS}$ , Thioglykolsäure oder Aminethanol enthaart wurden.

30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Leder, hergestellt aus den erfindungsgemäßen Blößen. Sie zeichnen sich durch insgesamt vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften aus.

35 Weiterhin wurde gefunden, dass sich die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entstehenden Abwässer, insbesondere Abwässer von Äscherverfahren, in denen ohne  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaSH}$  oder Mercaptane wie Amioethanol oder Thioglykolsäure gearbeitet wird, besonders gut aufarbeiten lassen. Nach Beendigung der Einwirkung von einer oder  
40 mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel I auf die Häute, Pelze bzw. Pelzfelle toter Tiere trennt man die erhaltenen Blößen von der Flotte, beispielsweise durch einfaches Herausnehmen der Blößen oder durch Ablassen der Flotte. Die Flotte enthält unter anderem nicht verbrauchte (abreagierte) Verbindung der allgemeinen  
45 Formel I, und zwar von wenigen ppm bis zu 4 Gew.-%, daneben basische Alkalimetallverbindung oder basische Amine oder Kalk und insbesondere Reste der von den Blößen abgetrennten Hornmaterialia-

lien und der Epidermis. Die abgetrennte Flotte, die nicht verbrauchte (abreagierte) Verbindung der allgemeinen Formel I, weiterhin Base und Reste der von den Blößen abgetrennten Hornmaterialien und der Epidermis enthält, wird im Folgenden auch als Restflotte bezeichnet. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Restflotten, die weder  $\text{Na}_2\text{S}$  noch  $\text{NaHS}$  enthalten und als organische Schwefelverbindungen nur solche der allgemeinen Formel I enthalten, sowie deren Umsetzungs- und Folgeprodukte aus der Entfernung von Hornsubstanzen aus Häuten, Pelzen oder Pelzfellen toter Tiere, sowie organische Schwefelverbindungen, die aus den Häuten, Pelzen oder Pelzfellen der toten Tiere stammen. Unter Restflotten, die weder  $\text{Na}_2\text{S}$  noch  $\text{NaSH}$  enthalten, sind im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Restflotten zu verstehen, die bis zu 100 ppm, bevorzugt bis zu 75 ppm Sulfid enthalten. Die Sulfidbestimmung erfolgt dabei als Schwefelwasserstoff nach Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure, Erhitzen auf 90°C und Ausstrippen. Die erfindungsgemäßen Restflotten sind erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren. Sie sind im Vergleich zu den aus dem Stand der Technik bekannten Restflotten der Gerbereien fast geruchlos und besonders einfach aufzuarbeiten.

Als Umsetzungs- und Folgeprodukte von Verbindungen der allgemeinen Formel I, die aus der Entfernung von Hornsubstanzen aus den Häuten, Pelzen und Pelzfellen toter Tiere resultieren, sind hauptsächlich Hydrolyse- und Oxidationsprodukte von Verbindungen der allgemeinen Formel I zu nennen.

Es wurde nun gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen Restflotten besonders leicht aufarbeiten lassen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Aufarbeitung von Restflotten. Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst mehrere Schritte.

In einem ersten, optionalen Schritt trennt man die erfindungsgemäßen Blößen vom Kalk ab. Dieser Schritt ist naturgemäß nur dann erforderlich, wenn man Kalk bei der Behandlung der Tierhäute eingesetzt hat, andernfalls ist er nicht erforderlich. Die Abtrennung erfolgt durch Absetzen, Flotation, Dekantieren, Filtrieren oder Zentrifugieren, wobei bei großen Mengen an erfindungsgemäßen Restflotten die Abtrennung des Kalks durch Dekantieren, Absetzen oder Filtrieren bevorzugt ist. Durch den vorstehend beschriebenen ersten Schritt werden Kalk-freie Restflotten zugänglich.

Anschließend neutralisiert man die Kalk-freien Restflotten dann mit einer Säure, bis ein pH-Wert von 2 bis 8, bevorzugt 3 bis 7, besonders bevorzugt 4 bis 5 erreicht ist.

- 5 Als Säuren sind toxikologisch unbedenkliche organische oder anorganische Säuren geeignet. Beispielhaft seien Salzsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Zitronensäure, Kohlensäure (CO<sub>2</sub>), Adipinsäure sowie Dicarbonsäuregemische aus Adipinsäure, Glutarsäure und Bernsteinsäure genannt. Bei Ansäuern  
10 kann ohne besondere Maßnahmen bezüglich sich entwickelnden Schwefelwasserstoffs gearbeitet werden.

- Die im Äscher bzw. der-Schwöde von der Blöße entfernten Proteine fallen aus oder schwimmen auf, so dass man sie in einem weiteren  
15 Schritt mechanisch abtrennt, beispielsweise durch Filtration oder Flotation.

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

## 20 Arbeitsbeispiele

### Allgemeine Arbeitsvorschriften

#### 1. Äscherung (haarzerstörend)

25

Die Werte in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Salzgewicht, wenn nicht anderes angegeben ist.

- Die Haut eines Süddeutschen Rindes wurde zunächst bei 28°C mit  
30 200 Gew.-% Wasser und 0,2 Gew.-% eines Eusapon® W 120 Minuten in einem Fass bei 1-3 UPM vorgeweicht. Die Flotte wurde abgelassen und danach mit 100 Gew.-% Wasser, 0,2 Gew.-% Eusapon® W und 0,5 Gew.-% Soda im Automatikbetrieb (5'/h) 19 Stunden eingeweicht. Anschließend wurde die Flotte abgelassen.

35

Die geweichten Häute süddeutscher Rinder wurden grün entfleischt (Stärke etwa 4 mm) und die Croupens der Häute in Hautstücke zu je 2,5 kg Grüngewicht geschnitten.

- 40 Im Folgenden beziehen sich die Werte in Gew.-% jeweils auf das Grüngewicht, wenn nicht anderes vermerkt.

#### 1.1. Äscher des Vergleichsbeispiels V1

- 45 Für das Vergleichsbeispiel V1 wurden 100 Gewichtsteile Grüngewicht in einem drehbaren 10-l-Fass mit strömungsbrechenden Inneneinbauten nacheinander mit 60 Gewichtsteilen Wasser, 0,8 Gew.-%

NaSH und 3 Gew.-% Kalkhydrat beaufschlagt. Es folgten im Abstand von 30 Minuten je 0,75 Gew.-% Natriumsulfid. Das Fass wurde weitere 45 Minuten bei 15 Umdrehungen/Minute betrieben. Anschließend wurden weitere 40 Gewichtsteile Wasser dosiert. Nach 10 Stunden bei 23 bis 27°C und 5 Umdrehungen/Minute wurden die Versuche beendet, indem die Flotte abgelassen wurde und die Haute zweimal 15 Minuten mit 150 Gewichtsteilen Wasser gewaschen wurden.

#### 1.2. Haarzerstörender Äscher der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 6

In den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 6 wurden 100 Gewichtsteile Grüngewicht in einem drehbaren 10-l-Fass mit strömungsbrechenden Inneneinbauten zunächst mit 60 Gew.-% Wasser versetzt und anschließend wie aus Tabelle 1 ersichtlich mit Produkten beaufschlagt.

Tabelle 1

Bsp.	Einsatzmenge [Gew.-%]	Produkt	Zeit [min]
20	1.1	0,5 Natriumsulfhydrat (70%)	
		0,5 Rac. Dithiothreitol	60
		1,2 Kalkhydrat	60
		1,2 Kalkhydrat	60
25	1.2	1,0 Rac. Dithiothreitol	60
		1,2 Kalkhydrat	60
		1,2 Kalkhydrat	
30	1.3	1,5 Rac. Dithiothreitol	60
		1,2 Kalkhydrat	60
		1,2 Kalkhydrat	60
35	1.4	0,5 Mollescal MF	
		1,0 Rac. Dithiothreitol	60
		1,0 Wässrige Natriumhydroxid-Lösung (50 Gew.-%)	30
		1,0 Wässrige Natriumhydroxid-Lösung (50 Gew.-%)	30
		50 Wasser	
		0,4 Wässrige Natriumhydroxid-Lösung (50 Gew.-%)	60
40		50 Wasser	30
	1.5	1,0 Basyzym L10	
		0,5 Rac. Dithiothreitol	60
		1,0 Wässrige Natriumhydroxid-Lösung (50 Gew.-%)	30
		1,0 Wässrige Natriumhydroxid-Lösung (50 Gew.-%)	30
		1,0 Wässrige Natriumhydroxid-Lösung (50 Gew.-%)	60
45		0,4	
		50 Wasser	

Bsp.	Einsatz- menge [Gew.-%]	Produkt	Zeit [min]
5	1,0	Rac. Dithiothreitol	60
	1,0	Wässrige Natriumhydroxid-Lsg. (50 Gew.-%)	30
	1,0	Wässrige Natriumhydroxid-Lsg. (50 Gew.-%)	30
	50	Wasser	
	0,4	Wässrige Natriumhydroxid-Lsg. (50 Gew.-%)	60
	50	Wasser	30

10 Das Fass wurde weitere 45 Minuten bei 5 Umdrehungen/Minute be-  
trieben. Anschließend wurden weitere 40 Gew.-% Wasser dosiert.  
Nach 10 Stunden bei 23 bis 27°C bei periodischem Betreiben mit 3  
Umdrehungen/Minute über jeweils 5 Minuten pro Stunde wurden die  
Versuche beendet, indem die Flotte abgelassen wurde und die Blö-  
15 ßen zweimal für je 15 Minuten mit 150 Gew.-% Wasser gewaschen  
wurden.

### 1.3. Beurteilung des Vergleichsbeispiels und der erfindungsgemä- 20 ßen Beispiele und der Restflotten nach dem Äscher

Die gemäß der erfindungsgemäßen Beispiele behandelten Blößen wa-  
ren den nach Vergleichsbeispiel V1 behandelten Häuten hinsicht-  
lich der Schwellung nur wenig überlegen, zeichneten sich aber  
durch einen glatteren und flacheren Narben aus, insbesondere die  
25 Blößen der erfindungsgemäßen Beispiele 1.4 bis 1.6. Die Epidermis  
und die Haare mit Haarwurzel in den Blößen 1.1 bis 1.3 waren  
weitgehend und in den Blößen 1.4 bis 1.6 vollständig zerstört.

### 1.4. Weiterbehandlung der Restflotten

30 Die Restflotten der erfindungsgemäßen Beispiele 1.1 bis 1.6 wur-  
den mit Ameisensäure auf pH 4,5 angesäuert, ohne dass eine Ent-  
wicklung von Schwefelwasserstoff beobachtet wurde. Anschließend  
wurden die ausgefällten Proteine problemlos durch Filtration ab-  
35 getrennt. Die Restflotten der Beispiele 1.4 bis 1.6 waren fast  
klar.

### 2. Allgemeine Vorschrift für die Weiterverarbeitung der Blößen 40 aus V1 und den erfindungsgemäßen Blößen 1.1 bis 1.6

Die Entkalkung bzw. Neutralisation erfolgte jeweils mit einem Ge-  
misch, bestehend aus zwei Gewichtsteilen Ameisensäure und drei  
Gewichtsteilen Adipinsäure. Die Flotte wurde dazu in zwei Dosier-  
schritten auf pH 7,5-8,5 gebracht. Die Penetration der Säure-Mi-  
45 schung über den Hautquerschnitt wurde mit Phenolphthalein als In

dikator überprüft. Der hierzu notwendige Zeitbedarf wurde notiert.

Anschließend wurden die oben erhaltenen Zwischenstufen in einem konventionellen Pickelbad bei 25°C über einen Zeitraum von 30 Minuten mit 7 Gew.-% Kochsalz gepickelt. Es wurden danach 1 Gew.-% Lipoderm Licker® A1 zugegeben und nach weiteren 20 Minuten 4 Gew.-% Ameisensäure zugegeben. Nach einer weiteren halben Stunde wurde mit konzentrierter Schwefelsäure ein pH-Wert von 3 eingestellt.

Zu den oben beschriebenen Pickelbädern wurden jeweils 2,5 Gew.-% ein Glutardialdehydformulierung, kommerziell erhältlich als Relugan® GT 24 der BASF Aktiengesellschaft, gegeben. Nach 90 Minuten wurden 3 Gew.-% eines synthetischen Gerbstoffes, kommerziell erhältlich als Basyntan® SW fl. der BASF Aktiengesellschaft, zugegeben. Nach 30 Minuten wurde 1 Gew.-% eines Gerbstoffs auf Basis von Naphthalinsulfonsäure, kommerziell erhältlich als Tamol® M der BASF Aktiengesellschaft, zugegeben und über Nacht stehen gelassen. Anschließend wurde mit Natriumformiat und Natriumbicarbonat neutralisiert und die Flotte abgelassen.

Die so erhaltenen Leder wurden mit Wasser gewaschen und nach konventionellen Verfahren getrocknet und ausgereckt und gefalzt. Die Falzstärke der Leder betrug 2,0-2,2 mm. Im Folgenden beziehen sich die Angaben in Gew.-% jeweils auf das getrocknete Leder, wenn nicht anders angegeben.

Die so erhaltenen "wet white"-Rindleder wurden in 100 Gew.-% Wasser eingelegt und durch Zusatz von Natriumformiat und Natriumhydrogencarbonat auf einen pH-Wert von <3,0 eingestellt. Das Leder wurde bei 30°C für 60 Minuten im Fass gewalkt und dann mit 200 Gew.-% Wasser gewaschen.

Danach wurden 4 Gew.-% Relugan® GTP zugegeben und 60 Minuten gewalkt. Nach Zugabe von 2 Gew.-% Tamol® NA, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, und 30 minütigem Walken wurden 3 Gew.-% des Fettungsmittels Lipoderm<sup>a</sup> Licker A1, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, und 1 Gew.-% Lipoderm® Licker LA, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, zugegeben und 60 Minuten gewalkt. Nach Ablassen der Flotte gab man 100 Gew.-% Wasser von 40°C und 2 Gew.-% handelsüblicher Polymergerbstoff (Relugan® SE), kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, hinzu.

Nach partieller Neutralisation der Flotte mit Natriumhydrogencarbonat auf pH 5 und Färbung des Leders in der gleichen Flotte mit 0,5 Gew.-% des Lederfarbstoffs Luganil® Light Brown NGB, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, wurde mit 30 Gew.-% handelsüblichen Sulfongerbstoffes (Basyntan® SW flüssig) und 4 Gew.-% handelsüblichem Tara (Granofin® TA, Fa. Clariant Deutschland GmbH) 2 Stunden ausgegerbt.

Anschließend wurde mit einem Gemisch aus 8 Gew.-% Fettungsmittel (Lipoderm® Licker A1) und 4 Gew.-% Lipoderm® Licker LA 1 gefettet. Danach wurde die Flotte mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,5 bis 3,8 eingestellt, das Leder kurz kalt gespült und wie allgemein üblich weiter bearbeitet.

Anschließend wurden die physikalischen und anwendungstechnischen Eigenschaften geprüft.

Man erhielt Crustleder 2.1. bis 2.6. mit sehr guter Färbung und guter Festnarbigkeit bei gleichzeitig sehr guter Fülle und exzellenter Weichheit mit elegantem Griff. Die Crustleder 2.4 bis 2.6 wiesen einen glatteren und feineren Narben auf als V2. Weitere anwendungstechnische Eigenschaften sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2:

25

Crust- leder	Aus Blöße	Haarzer- setzung	Narbenfestig- keit Wet white-Le- der	Stichausreißkraft nach DIN 53331 [N]
V2	V1	2	2	140
2.1	1.1	2	2	176
2.2	1.2	1,5	2	173
2.3	1.3	1	2	178
2.4	1.4	1	1	185
2.5	1.5	1	1	190
2.6	1.6	1,5	1	188

35

Die Haarzersetzung und die Narbenfestigkeit wurden optisch und haptisch durch 2 Propanden beurteilt (1: sehr gut, 6: ungenügend).

40

### 3. Äscher (haarerhaltend)

Die Haut eines Süddeutschen Rindes wurde zunächst bei 28°C mit 150 Gew.-% Wasser und 0,2 Gew.-% Eusapon® W 120 Minuten in einem Fass bei 1-3 UPM vorgeweicht. Die Flotte wurde abgelassen und danach mit 150 Gew.-% Wasser, 0,2 Gew.-% Eusapon® W und 0,5 Gew.-%

45



Soda bei gelegentlichem Rühren 19 Stunden eingeweicht. Anschließend wurde die Flotte abgelassen.

Die geweichten Häute süddeutscher Rinder wurden grün entfleischt 5 (Stärke etwa 4 mm) und die Croupons der Häute in Hautstücke zu je 2,5 kg geschnitten.

Im Folgenden beziehen sich die Werte in Gew.-% jeweils auf das Grüngewicht, wenn nicht anderes vermerkt.

10

### 3.1. Haarerhaltender Äscher des Vergleichsbeispiels V3

Für das Vergleichsbeispiel V3 wurden 100 Gewichtsteile Grüngewicht in einem drehbaren 10-l-Fass mit strömungsbrechenden Innen-  
15 einbauten nacheinander mit 60 Gew.-% Wasser und jeweils nach 60 Minuten 1,2 Gew.-% Mollescal MF®, kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft, 0,8 Gew.-% Kalkhydrat und 1 Gew.-% Natriumsulfid (60%) beaufschlagt. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 120 Minuten filtriert. Es folgten im Abstand von 60.  
20 Minuten weitere 1,6 Gew.-% Kalkhydrat und 40 Gew.-% Wasser. Nach 10 Stunden bei 23 bis 27°C bei periodischem Betreiben mit 3 Umdrehungen/Minute über jeweils 5 Minuten pro Stunde wurden die Versuche beendet, indem die Flotte abgelassen wurde und die Blößen zweimal für je 15 Minuten mit 150 Gew.-% Wasser gewaschen wurden..

25

### 3.2 Haarerhaltende Äscher der erfindungsgemäßen Beispiele 3.1. bis 3.3

30 100 Gewichtsteile Grüngewicht wurden in einem drehbaren 10-l-Fass mit strömungsbrechenden Inneneinbauten zunächst mit 60 Gew.-% Wasser versetzt und anschließend wie aus Tabelle 3 ersichtlich mit Produkten beaufschlagt.

35

40

45

Tabelle 3

	Bei- spiel	Einsatz- menge [Gew.-%]	Produkt	Zeit [min]
5	3.1	0,5	Rac Dithiothreitol	60
		0,8	Kalkhydrat	60
			Anschließend Beginn der Filtration mit einer Dauer von 120 Minuten	
		0,5	Dithiothreitol	
		1,6	Kalkhydrat	60
10		40	Wasser	60
15	3.2	0,5	Rac Dithiothreitol	60
		0,8	Wässrige Natriumhydroxid-Lsg. (50 Gew.-%)	30
			Anschließend Beginn der Filtration mit einer Dauer von 120 Minuten	
		1,2	Wässrige Natriumhydroxid-Lsg. (50 Gew.-%)	30
		50	Wasser	
20		0,4	Wässrige Natriumhydroxid-Lsg. (50 Gew.-%)	60
		50	Wasser	30
25	3.3	1,0	Rac Dithiothreitol	60
		0,8	Wässrige Natriumhydroxid-Lsg. (50 Gew.-%)	30
			Anschließend Beginn der Filtration mit einer Dauer von 120 Minuten	
		1,2	Wässrige Natriumhydroxid-Lsg. (50 Gew.-%)	30
		50	Wasser	
30		0,4	Wässrige Natriumhydroxid-Lsg. (50 Gew.-%)	60
		50	Wasser	30

Das Fass wurde weitere 45 Minuten bei 15 Umdrehungen/Minute betrieben. Anschließend wurden weitere 40 Gewichtsteile Wasser dosiert. Nach 10 Stunden bei 23 bis 27°C bei periodischem Betreiben mit 3 Umdrehungen/Minute über jeweils 5 Minuten pro Stunde wurden die Versuche beendet, indem die Flotte abgelassen wurde und die Blößen zweimal für je 15 Minuten mit 150 Gew.-% Wasser gewaschen wurden.

### 3.3. Beurteilung des Vergleichsbeispiels V3 und der erfindungsgemäßen Beispiele

Die gemäß der erfindungsgemäßen Beispiele behandelten Blößen waren den nach Vergleichsbeispiel V3 behandelten Häuten hinsichtlich der Schwellung nur wenig überlegen, zeichneten sich aber durch einen glatteren und flacheren Narben aus, insbesondere die Blößen der erfindungsgemäßen Beispiele 3.2 und 3.3. Die Epidermis

18

und die Haare mit Haarwurzel in Blöße 3.1 war weitgehend und in den Blößen 3.2 bis 3.3 vollständig zerstört.

Anschließend wurden die Blößen aus V3 sowie 3.1 bis 3.3 wie unter 5 2. beschrieben weiterverarbeitet.

Anschließend wurden die physikalischen und anwendungstechnischen Eigenschaften geprüft.

10 Man erhielt Crustleder 4.1. bis 4.2. mit sehr guter Färbung und guter Festnarbigkeit bei gleichzeitig sehr guter Fülle und exzellenter Weichheit mit elegantem Griff. Die Crustleder 4.2 bis 4.3 wiesen einen glatteren und feineren Narben auf als V4. Weitere anwendungstechnische Eigenschaften sind Tabelle 4 zu entnehmen.

15

Crust- leder	Aus Blöße	Haarent- fernung	Narbenfestig- keit	Stichausreißkraft nach DIN 53331 [N]
V4	V3	2	2	140
4.1	3.1	2	2	176
20 4.2	3.2	1,5	1	185

### 3.4. Weiterbehandlung der Restflotten

25 Die Restflotten der erfindungsgemäßen Beispiele 3.1 und 3.2 wurden mit Ameisensäure auf pH 4,5 angesäuert, ohne dass eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff beobachtet wurde. Anschließend wurden die ausgefällten Proteine problemlos durch Filtration abgetrennt. Die Restflotten der Beispiele 3.2 bis 3.3 waren fast

30

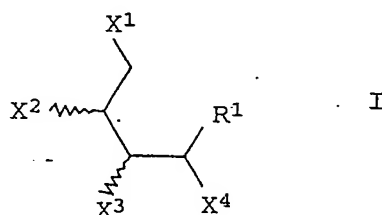
35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Hornsubstanzen aus Häuten, Pelzen oder Pelzfellen toter Tiere, dadurch gekennzeichnet, dass man die Häute, Pelze oder Pelzfelle in wässriger Flotte mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel I



oder deren korrespondierenden Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen oder Ammonium- oder Phosphoniumsalzen behandelt, wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

- R<sup>1</sup> gewählt wird aus Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, unsubstituiert oder substituiert mit einer oder mehreren S-H oder O-H-Gruppen;
- X<sup>1</sup> bis X<sup>4</sup> gleich oder verschieden und ausgewählt aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, O-H, S-H oder N-HR<sup>2</sup>,
- R<sup>2</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-C=O-Gruppe bedeutet,
- wobei für den Fall, dass R<sup>1</sup> mindestens ein Schwefelatom enthält, mindestens ein Rest X<sup>1</sup> bis X<sup>4</sup> S-H bedeutet,
- und für den Fall, dass R<sup>1</sup> kein Schwefelatom enthält, mindestens zwei Reste X<sup>1</sup> bis X<sup>4</sup> S-H bedeuten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X<sup>1</sup> bis X<sup>4</sup> jeweils O-H oder S-H bedeuten.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> gleich Wasserstoff gewählt wird.
4. Blößen von Tieren, erhalten durch ein Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3.
5. Leder, hergestellt durch Gerben von Blößen nach Anspruch 4.

20

6. Restflotten, die weder  $\text{Na}_2\text{S}$  noch  $\text{NaHS}$  enthalten und als organische Schwefelverbindungen nur solche der allgemeinen Formel I sowie deren Umsetzungs- und Folgeprodukte die aus der Entfernung von Hornsubstanzen aus Häuten, Pelzen oder Pelzfellen toter Tiere resultieren, sowie organische Schwefelverbindungen, die aus den Häuten, Pelzen oder Pelzfellen der toten Tiere stammen, erhalten durch ein Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3.
- 10 7. Verfahren zur Aufarbeitung von Restflotten nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man sie in einem optionalen Schritt vom Kalk abtrennt, dann mit einer Säure neutralisiert und anschließend die Proteine mechanisch abtrennt.

15

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/05231

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C14C1/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C14C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 21 31 630 A (AVON PROD INC) 5 January 1972 (1972-01-05) cited in the application page 2, paragraph 3 -page 3, paragraph 1 example 1	1-4
X	US 3 865 546 A (ZEMLIN JOHN C ET AL) 11 February 1975 (1975-02-11) example 1 column 1, line 57 -column 2, line 64	1-4
A	DE 199 33 968 A (TRUMPLER GMBH & CO CHEM FAB) 25 January 2001 (2001-01-25) page 2, line 53 -page 3, line 6 page 3, line 53 - line 58 example 1	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 August 2003

Date of mailing of the international search report

29/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/05231

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2131630	A	05-01-1972	DE 2131630 A1	05-01-1972
			IT 968050 B	20-03-1974
US 3865546	A	11-02-1975	NONE	
DE 19933968	A	25-01-2001	DE 19933968 A1	25-01-2001
			AU 5528400 A	05-02-2001
			BR 0006176 A	17-04-2001
			CN 1304455 T	18-07-2001
			WO 0106020 A1	25-01-2001
			EP 1124994 A1	22-08-2001

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05231

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C14C1/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C14C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 21 31 630 A (AVON PROD INC) 5. Januar 1972 (1972-01-05) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Absatz 3 -Seite 3, Absatz 1 Beispiel 1	1-4
X	US 3 865 546 A (ZEMLIN JOHN C ET AL) 11. Februar 1975 (1975-02-11) Beispiel 1 Spalte 1, Zeile 57 -Spalte 2, Zeile 64	1-4
A	DE 199 33 968 A (TRUMPLER GMBH & CO CHEM FAB) 25. Januar 2001 (2001-01-25) Seite 2, Zeile 53 -Seite 3, Zeile 6 Seite 3, Zeile 53 - Zeile 58 Beispiel 1	1-7

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. August 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/08/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U



# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05231

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2131630 A	05-01-1972	DE 2131630 A1	05-01-1972
		IT 968050 B	20-03-1974
US 3865546 A	11-02-1975	KEINE	
DE 19933968 A	25-01-2001	DE 19933968 A1	25-01-2001
		AU 5528400 A	05-02-2001
		BR 0006176 A	17-04-2001
		CN 1304455 T	18-07-2001
		WO 0106020 A1	25-01-2001
		EP 1124994 A1	22-08-2001

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

This Page Blank (uspto)